

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

99/00244

15.5.1999.

EV

REC'D 27 MAY 1999
WIPO PCT

대한민국 특허
KOREAN INDUSTRIAL
PROPERTY OFFICE

#4

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Industrial Property Office.

출원 번호 : 1999년 특허출원 제12643호
Application Number

출원 년 월 일 : 1999년 4월 10일
Date of Application

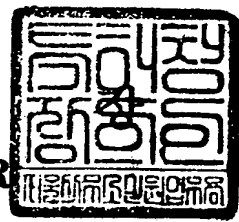
출원 인 : 주식회사엘지화학
Applicant(s)



1999년 5월 3일

특 허 청

COMMISSIONER



1999/5/6

【서류명】	출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	1999.04.10
【발명의 명칭】	고분자 표면 개질 방법
【발명의 영문명칭】	METHOD OF MODIFICATING SURFACE OF POLYMERIC MATERIALS
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-1998-001275-0
【대리인】	
【성명】	김원호
【대리인코드】	9-1998-000023-8
【포괄위임등록번호】	1999-002560-4
【대리인】	
【성명】	송만호
【대리인코드】	9-1998-000261-1
【포괄위임등록번호】	1999-002562-9
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이상영
【성명의 영문표기】	LEE,Sang Young
【주민등록번호】	681215-1079318
【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 381-42 엘지화학 사택아 파트 5동 105호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	안병인
【성명의 영문표기】	AHN,Byeong In
【주민등록번호】	700325-1227011
【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 386-2 엘지화학 기숙사 3-406
【국적】	KR

1999/5/6

【발명자】

【성명의 국문표기】 송헌식
【성명의 영문표기】 SONG,Heon Sik
【주민등록번호】 570722-1036718
【우편번호】 305-340
【주소】 대전광역시 유성구 도룡동 381-42 엘지화학 사택
9-502
【국적】 KR

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인 김원호
(인) 대리인 송만호
(인)

【수수료】

【기본출원료】 18 면 29,000 원
【가산출원료】 0 면 0 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 0 항 0 원
【합계】 29,000 원

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

1999/5/6

【요약서】

【요약】

본 발명은 고분자의 표면을 개질하는 방법에 관한 것이다. 특히 고분자 재료 또는 고분자 재료의 막 표면을 개질하여 친수성을 부여하거나 또는 소수성을 증가시키는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 고분자 막의 표면 개질 방법에 있어서, a) 진공조 내에 고분자 막을 삽입하고, 고진공하에서 에너지를 가진 이온 입자를 이온 빔에 의하여 고분자 막 표면에 조사시켜서 활성화된 표면을 포함하는 고분자 막을 제조하는 단계; 및 b) 상기 a) 단계의 에너지를 가진 이온 입자의 조사후, 진공조 내에 반응성 가스를 주입하여 상기 a) 단계의 활성화된 표면을 포함하는 고분자 막의 표면에 반응성 가스가 반응된 고분자 막을 제조하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.

본 발명의 방법은 이온빔 조사 및 반응성 가스 주입에 의하여 고분자 막 표면을 개질하는 방법에 있어서, 고분자 막의 기계적 물성을 저하시키지 않고 표면 개질시킬수 있으며, 목적하는 친수성 또는 소수성으로의 막 표면 개질을 주입하는 반응 가스에 의해 얻을 수 있다.

또한 본 발명의 방법은 고분자 막의 표면을 개질시키기가 용이하고, 용제를 사용하지 않아서 우수한 작업 환경을 가질 수 있으며, 대량 생산이 용이하다.

【색인어】

이온 빔, 반응성 가스, 고분자 막, 격리막, 미세 기공 막, 리튬 이온 전지, 알카리 2차 전지, 표면 개질, 소수성, 친수성

1999/5/6

【명세서】

【발명의 명칭】

고분자 표면 개질 방법 {METHOD OF MODIFICATING SURFACE OF POLYMERIC MATERIALS}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> [산업상 이용분야]

<2> 본 발명은 고분자의 표면을 개질하는 방법에 관한 것이다. 특히 고분자 재료 또는 고분자 재료의 막 표면을 개질하여 친수성을 부여하거나 또는 소수성을 증가시키는 방법에 관한 것이다.

<3> [종래 기술]

<4> 일반적으로 전지의 격리막(separator)은 양극(anode)과 음극(cathode)를 격리하고, 두 극 사이의 용융 접합에 의한 단락을 방지하는 동시에 전해질 또는 이온을 통과시키는 역할을 한다. 특히 격리막은 재질 그 자체로는 전기 에너지에 기여하지 않는 불활성이지만 그 기계적 성질에 의하여 전지 성능 및 안전성에 영향을 미친다.

<5> 이러한 전지의 격리막은 전지 종류에 따라서 그 종류가 다양하며, 리튬 전지에 사용되는 격리막은 종래의 전지들이 사용하던 격리막과는 다른 특성이 요구되어 최근에 다양한 개발이 시도되고 있다.

1999/5/6

<6> 전지의 격리막은 종래의 전지 분야에서 셀룰로즈 및 부직포 재질을 많이 사용하였으나 리튬 전지 분야에서의 격리막은 요구 특성을 만족시키기 위하여 합성 수지를 이용한 신규의 미다공성 격리막이 사용된다. 그 이유는 리튬이온 전지가 전해액으로 활성이 높은 유기 용매를 사용하기 때문이며, 이러한 이유로 인하여 유기 용매와의 반응성이 낮고, 저렴한 폴리올레핀계 수지 재질의 격리막을 많이 사용한다. 그리고 이러한 폴리올레핀계 수지 재질 이외의 다른 재질을 사용하여 리튬 이온 전지의 격리막으로 실용화한 예는 현재까지 없다.

<7> 한편, 리튬 이온 전지용 격리막으로서 여러 가지 우수한 물성 및 경제성의 이유로 폴리올레핀계 수지가 많이 사용되고 있으나 이 재질은 본래 갖고 있는 특성이 소수성(hydrophobicity)이기 때문에 전해액의 격리막에 대한 젖은성(wettability)이 낮은 값을 나타낸다. 따라서 이러한 폴리올레핀계 막의 소수성을 보완하고자 하는 노력이 많이 시도되어 왔다.

<8> 이러한 시도는 헤켄스트 셀라니즈(Hoechst Celanese)사에 의해 시도된 계면활성제를 이용한 막 표면을 처리 방법이 있으며, 미국 특허 제3,231,530호, 미국 특허 제3,853,601호, 미국 특허 제3,951,815호, 미국 특허 4,039,440호, 미국 특허 제4,340,482호 등에 기재된 친수성을 지닌 모노머(monomer) 또는 고분자를 막에 화학 결합시키는 방법 등이 있다.

<9> 그러한 이러한 방법 들은 여러 가지 다른 부수적인 화학 반응들이 동반되어 고분자 막의 분자량 감소 등이 발생되어 제조된 막의 내구성이 낮아지고, 또한 이러한 방법들을 사용하는 공정이 복잡하여 경제성 및 대량 생산 측면에서 유리하지 않으며, 용제를 사용하므로 작업 환경이 열악한 것 등 많은 문제점을 갖고 있다.

<10> 또 다른 고분자 막의 표면을 개질하는 시도로서 코로나 또는 플라즈마 등을 이용하여 친수성을 부여하는 방법이 있다. 미국 특허 제4,346,142호, 미국 특허 제5,085,775호, 미국 특허 제5,294,346호에는 아크릴산(acrylic acid)와 같은 친수성 모노머 및 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide)와 같은 고분자 들을 막 표면에 상기 코로나 또는 플라즈마 등을 이용하여 그래프팅(grafting)시키는 방법이 기재되어 있다. 이외에도 일본 특허 공개 공보 평8-31399호에는 방전 특성상 친수성과 소수성이 함께 요구되는 알카리 2 차 전지의 격리막용으로 산소 및 사불화탄소(CF₄) 가스를 막 표면에 주입하면서 플라즈마 처리 또는 스퍼터 에칭(sputter etching)시키는 방법이 기재되어 있다. 그러나 이러한 플라즈마 등을 이용하는 방법들은 플라즈마 자체가 지니고 있는 고유한 특성인 높은 외부 환경 의존도, 넓은 에너지 분포 등의 이유로 균일한 조절이 어렵고, 다른 부수적인 부반응에 의하여 표면이 기계적으로 손상되어 기계적 물성이 감소되는 등 막에 요구되는 높은 수준의 물성을 만족시키기 어려운 문제점이 있다.

<11> 다른 한편으로, 진공 상태 하에서 에너지를 가진 이온 입자를 고분자 표면에 조사하며 동시에 반응성 가스를 고분자 표면에 함께 주입하여 고분자 표면의 접촉각을 감소시키거나 접착력을 증대시키는 방법들을 포함하는 고분자 표면 개질 방법 및 이를 이용하여 표면 개질된 고분자가 한국 특허 공개 공보 제96-37742호에 기재되어 있다. 이 방법은 표면 개질된 고분자 중 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA)의 경우 접촉각이 8 °까지 감소하며, 폴리카보네이트(PC)의 경우 물방울이 계속 흘러 접촉각을 측정할 수 없을 정도로 고분자 표면의 접촉각을 낮출 수 있는 방법이라고 보고하고 있다.

1999/5/6

<12> 그러나 이러한 이온빔 조사와 함께 동시에 반응성 가스를 주입하는 방법은 이온빔 조사시 고분자 표면의 자유 라디칼 형성 이외에 함께 존재하는 반응성 가스의 부수적인 이온화로 인하여 고분자 표면을 에칭(etching)시킬 수 있어서 재료의 물성 특히 기계적 물성을 저하시킬수 있는 문제점이 있다. 일반적으로 반응성 가스들은 이온빔에 사용되는 가스들에 비하여 극성(polarity) 정도가 커서 중성 상태로 존재하지 않고 이온화될 경우에 표면에 대한 에칭 정도가 심해지는 것으로 알려져 있다. 특히 다른 재질에 비하여 상대적으로 표면 손상을 받기 쉬운 막의 경우 이러한 현상이 더 많이 발생하는 것이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<13> 따라서 종래 기술의 문제점들을 고려한 본 발명의 목적은 이온빔 조사 및 반응성 가스 주입에 의하여 고분자 막 표면을 개질하는 방법에 있어서, 고분자 막의 기계적 물성을 저하시키지 않고 표면 개질시키는 방법을 제공하는 것이다.

<14> 본 발명의 다른 목적은 이온빔 조사 및 반응성 가스 주입에 의하여 고분자 막 표면을 개질하는 방법에 있어서, 목적하는 친수성 또는 소수성으로의 막 표면 개질을 주입하는 반응 가스에 의해 얻을 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

<15> 본 발명의 또 다른 목적은 고분자 막의 표면을 개질시키기가 용이하고, 용제를 사용하지 않아서 우수한 작업 환경을 가질 수 있으며, 대량 생산이 용이한 고분자 막의 개질 방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<16> [과제를 해결하기 위한 수단]

1999/5/6

- <17> 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여
- <18> 고분자 막의 표면 개질 방법에 있어서,
- <19> a) 진공조 내에 고분자 막을 삽입하고, 고진공하에서 에너지를 가진 이온 입
- <20> 자를 이온 빔에 의하여 고분자 막 표면에 조사시켜서 활성화된 표면을 포
- <21> 함하는 고분자 막을 제조하는 단계; 및
- <22> b) 상기 a) 단계의 에너지를 가진 이온 입자의 조사 후, 진공조 내에 반응성
- <23> 가스를 주입하여 상기 a)의 활성화된 표면을 포함하는 고분자 막의 표면
- <24> 에 반응성 가스가 반응된 고분자 막을 제조하는 단계
- <25> 를 포함하는 고분자막의 표면 개질 방법을 제공한다.
- <26> 본 발명의 고분자 막의 표면 개질은 주입되는 반응성 가스에 의하여 고분자 표
- 면이 친수성을 나타내거나 증가된 소수성을 나타내는 것이다.
- <27> 상기 방법에 있어서, a) 단계의 이온 빔 조사와 b) 단계의 반응성 가스 주입은
- 각각 분리되어 연속적으로 실시되며, a) 단계는 진공조에서 실시한 후, 활성화된 고
- 분자막을 다른 실링가능한 반응조로 옮겨서 반응가스의 주입에 의해 반응가스와 반
- 응시키는 방법도 사용할 수도 있다. 특히 이 방법의 한 예로는 2 개의 반응조를 연속
- 적으로 연결시킨 후, 롤(roll)로부터 필름을 풀면서 주입하는 것이다.
- <28> 상기 a) 단계의 에너지를 가진 이온 입자의 조사는 고분자 막의 한쪽 면 또 는
- 양면에 조사할 수 있다.
- <29> 상기 a) 단계의 이온 입자는 전자, 수소, 헬륨, 질소, 산소, 공기, 불소, 네온, 아
- 르곤, 크립톤, N_2O 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택할 수

1999/5/6

있으며, 이외의 모든 이온 입자도 사용될 수 있다.

- <30> 상기 a) 단계의 에너지를 가진 이온 입자의 조사량은 $10^5 \sim 10^{20}$ ion/cm²이 바람직하며, 그 에너지의 크기는 0.01~100 keV가 바람직하다.
- <31> 상기 a) 단계의 고진공은 $10^{-2} \sim 10^{-8}$ torr가 바람직하다.
- <32> 상기 a) 단계의 활성화된 표면을 포함하는 고분자 막은 표면의 고분자가 에너지를 가진 이온 입자의 조사에 의해 라디칼이 형성된 고분자막이 바람직하다.
- <33> 상기 b) 단계의 반응성 가스의 주입은 진공조 내의 압력이 $10^{-6} \sim 10^4$ torr될 때까지 주입하는 것이 바람직하다.
- <34> 상기 b) 단계의 반응성 가스의 주입 속도는 0.5~1000 ml/분이 바람직하다.
- <35> 상기 b) 단계의 반응성 가스는 헬륨, 수소, 산소, 질소, 공기, 암모니아, 일산화탄소, 이산화탄소, 사불화탄소, 메탄, N₂O 또는 이들의 혼합 가스로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택하여 사용할 수 있으며, 이외의 모든 가스의 사용이 가능하다.
- <36> 본 발명에 적용할 수 있는 고분자 막의 재질은 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌 또는 선형 저밀도 폴리에틸렌으로 이루어진 폴리올레핀 군으로부터 선택되며, 이 폴리올레핀 군으로부터 1 종 이상 선택되는 폴리올레핀 블렌드 또는 폴리올레핀 적층체가 바람직하다.
- <37> 본 발명의 방법으로 제조된 고분자 막은 전지의 격리막으로 사용될 수 있으며, 특히 리튬 이온 전지 또는 알카리 2차 전지의 격리막으로 적합하다.
- <38> 본 발명의 방법은 고분자 막 뿐만 아니라 대부분의 고분자의 표면 개질에 사용될 수 있다.

1999/5/6

<39> 이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.

<40> 본 발명은 고진공으로 유지된 진공조내에 원판 필름을 투입하여 이온 총(ion gun)에 이온 생성 가스를 주입하여 에너지를 가진 입자를 생성시킨 후 이온 빔 전류를 변화시키면서 에너지를 가진 입자를 고분자 막 표면의 한쪽 면 또는 양면 모두에 조사한다. 이러한 이온 빔을 조사받은 고분자 막은 그 표면의 고분자에 자유 라디칼이 형성되고, 자유 라디칼이 형성된 후 이온 빔 조사를 중단함과 동시에, 즉시 막 주위에 반응성 가스를 주입하면 반응성 가스의 극성 또는 비극성기가 고분자 막 표면의 자유 라디칼과 반응되어 고분자 막의 표면에 친수성을 부여하거나 또는 소수성을 증가시키게 되는 것이다.

<41> 상기에서 이온 총에 연결된 전원 장치를 조절하여 에너지를 가진 입자의 에너지는 0.01~100 keV 의 범위가 적절하며, 반응성 가스의 주입 속도는 0.5~1000 ml/분의 범위가 적절하며, 반응성 가스를 주입한 후의 진공조 내 압력은 10^{-6} ~ 10^4 torr의 범위가 적절하다.

<42> 본 발명의 고분자 막 표면 개질 정도는 조사하는 이온 입자와 관련된 변수와 반응성 가스의 변수로서 가스 주입 속도 및 주입량(진공조 내 압력)이 있다.

<43> 상기 반응성 가스의 주입은 전 단계에서 조사된 이온 입자의 간섭이 없는 조건에서 실시되는 것이 바람직하다.

<44> 종래의 이온 빔 조사와 반응성 가스 주입을 동시에 실시하는 방법은 이온 빔 조사에 의한 반응성 가스의 이온화와 반응성 가스의 이온화에 의한 고분자 막 표면의 손상 등이 발생할 수 있으나 본 발명의 방법과 같이 이온 조사를 완료한 후 반응성 가

1999/5/6

스를 순차적으로 주입하면 기계적 물성 저하 없이 고분자 막의 표면을 개질 할 수 있다.

<45> 또한 본 발명의 방법은 표면 개질된 고분자 막을 생산하기가 비교적 용이하고, 용제를 사용하지 않으므로 우수한 제조환경에서 작업할 수 있으며, 대량 생산도 용이하다.

<46> 본 발명의 방법은 고분자 막 이외의 고분자 필름 등과 같은 모든 종류의 고분자 제품에 적용할 수 있으며, 표면 개질 특성도 우수하다. 그 이유는 고분자 자체의 매트릭스에 영향을 주지않고 이온 빔 조사에 의해 활성화된 고분자 표면에 반응성 가스가 반응하여 친수성 또는 소수성을 나타내는 것이기 때문이다.

<47> 이하의 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 구체적으로 설명한다. 단 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

<48> [실시예]

<49> 하기 실시예 및 비교예에서는 표면 개질된 고분자 막을 다음의 항목으로 시험하였다.

<50> a) 인장 강도(tensile strength) 및 인장 탄성율(tensile modulus)

<51> : ASTM D882

<52> b) 돌파 강도(puncture resistance)

<53> c) 물 흡수 속도(water absorption speed) : JIS L-1096

1999/5/6

<54> d) 전해액(ethylene carbonate/dimethyl carbonate 혼합액)에 대한 접촉각

<55> 비교예 1

<56> 건식법으로 제조된 폴리에틸렌 미세 기공막

<57> 일반적인 건식법으로 제조된 폴리에틸렌 미세 기공막(미국 Hoechst Celanese사 제조)의 물성을 표 1에 기재하였다.

<58> 비교예 2

<59> 건식법으로 제조된 폴리에틸렌 미세 기공막의 표면 개질

<60> 일반적인 건식법으로 제조된 폴리에틸렌 미세 기공막(미국 Hoechst Celanese사 제조)을 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ torr로 유지되는 진공조에 투입한 다음, 반응성 가스로서 산소를 주입하면서 동시에 수소 이온(H_2^+)을 이온 총을 이용하여 막의 양면에 조사하였다.

<61> 이때의 수소 이온 빔 에너지는 0.9 keV이고, 이온 조사량은 10^{16} ions/cm²이고, 산소 가스 주입량은 4 ml/분이었다.

<62> 표면 개질된 미세 기공막의 물성을 표 1에 기재하였다.

<63> 실시예 1

<64> 건식법으로 제조된 폴리에틸렌 미세 기공막의 표면 개질

1999/5/6

<65> 일반적인 건식법으로 제조된 폴리에틸렌 미세 기공막(미국 Hoechst Celanese사 제조)을 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ torr로 유지되는 진공조에 투입한 다음, 수소 입자(H_2^+)를 이온 총을 이용하여 막의 양면에 조사하여 막의 양 표면에 자유 라디칼을 형성시켰다. 이때의 이온 빔 에너지는 1 keV이고, 이온 조사량은 10^{16} ions/cm²이었다.

<66> 이온 빔 조사 후, 즉시 반응성 가스 주입기를 통하여 200 ml/분의 속도로 진공조 내부의 압력이 대기압이 될 때까지 산소 가스를 주입하였다.

<67> 이러한 순차적인 반응성 가스 주입에 의하여 막 표면에 산소 원자를 포함하는 극성기가 도입되어 제조된 미세 기공막의 물성을 표 1에 기재하였다.

<68> 비교예 3

<69> 습식법으로 제조된 폴리에틸렌 미세 기공막

<70> 일반적인 습식법으로 제조된 폴리에틸렌 미세 기공막(일본 Tonen사 제조)의 물성을 표 1에 기재하였다.

<71> 실시예 2

<72> 습식법으로 제조된 폴리에틸렌 미세 기공막의 표면 개질

<73> 일반적인 습식법으로 제조된 폴리에틸렌 미세 기공막(일본 Tonen사 제조)을 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ torr로 유지되는 진공조 투입한 다음, 수소 입자(H_2^+)를 이온 총을 이용하여 막의 양면에 조사하여 막의 양 표면에 자유 라디칼을 형성시켰다. 이때의 이

온 빔 에너지는 0.7 keV이고, 이온 조사량은 5×10^{15} ions/cm²이었다.

<74> 이온 빔 조사 후, 즉시 반응성 가스 주입기를 통하여 100 ml/분의 속도로 진공 조 내부의 압력이 대기압이 될 때까지 산소 가스를 주입하였다.

<75> 이러한 순차적인 반응성 가스 주입에 의하여 막 표면에 산소 원자를 포함하는 극성기가 도입되어 제조된 미세 기공막의 물성을 표 1에 기재하였다.

<76> 【표 1】

구 분	비교예 1	비교예 2	실시예 1	비교예 3	실시예 2
인장 강도 (tensile strength; N/mm ² ; MD/TD)	46 / 15	34 / 10	43 / 14	95 / 105	90 / 95
인장 탄성율 (tensile modulus; N/mm ² ; MD/TD)	720 / 659	630 / 570	715 / 650	1493 / 789	1385 / 765
돌자 강도 (puncture resistance; g)	280	205	276	410	405
물 흡수 속도(sec)	6.0	3.1	2.6	3.2	1.8
전해액에 대한 접촉각(°)	48	19	12	25	8

<77> 상기 표 1에서와 같이 본 발명의 고분자 막 표면 개질 방법에 의하여 제조된 미세 기공막은 표면 처리하지 않은 미세 기공막과 비교하여 동등한 기계적 물성을 나타내면서도 물 흡수 속도가 빠르고, 전해액에 대한 접촉각이 낮아지는 친수성으로의 표면 개질이 효과가 큼을 알 수 있다.

<78> 또한 비교예 2 및 비교예 3과 같은 종래의 이온입자 조사와 동시에 반응성 가스를 주입하여 고분자 막의 표면을 개질하는 방법은 제조된 미세 기공막의 물 흡수 속도를 높이고, 전해액에 대한 접촉각을 낮게하는 친수성으로의 표면 개질 효과는 있으나 인장강도 등의 기계적 물성이 저하가 큰 것에 비하여 본 발명의 표면 개질 방법

1999/5/6

은 기계적 물성이 저하되지도 않으면서 친수성으로의 막 표면 개질이 더 우수하게 나타남을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<79> 본 발명의 방법은 이온빔 조사 및 반응성 가스 주입에 의하여 고분자 막 표면을 개질하는 방법에 있어서, 고분자 막의 기계적 물성을 저하시키지 않고 표면 개질시킬 수 있으며, 목적하는 친수성 또는 소수성으로의 막 표면 개질을 주입하는 반응 가스에 의해 얻을 수 있다.

<80> 또한 본 발명의 방법은 고분자 막의 표면을 개질시키기가 용이하고, 용제를 사용하지 않아서 우수한 작업 환경을 가질 수 있으며, 대량 생산이 용이하다.

1999/5/6

【특허청구범위】

【청구항 1】

고분자 막의 표면 개질 방법에 있어서,

- a) 진공조 내에 고분자 막을 삽입하고, 고진공하에서 에너지를 가진 이온 입자를 이온 빔에 의해 고분자 막 표면에 조사시켜서 활성화된 표면을 포함하는 고분자 막을 제조하는 단계; 및
- b) 상기 a) 단계의 에너지를 가진 이온 입자의 조사후, 반응성 가스를 주입하여 상기 a) 단계의 활성화된 표면을 포함하는 고분자 막의 표면에 반응성 가스가 반응된 고분자 막을 제조하는 단계를 포함하는 고분자 막의 표면 개질 방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 막의 표면 개질이 주입되는 반응성 가스에 의하여 고분자 표면에 친수성을 부여하거나 소수성을 증가시키는 고분자 막의 표면 개질 방법.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

상기 b) 단계의 반응성 가스의 주입이 이온 입자의 간섭이 없는 조건 하에서 실시되는 고분자 막의 표면 개질 방법.

【청구항 4】

1999/5/6

청구항 4]항에 있어서,

상기 a) 단계의 이온 빔 조사와 상기 b) 단계의 반응성 가스 주입은 각각 다른 반응 용기에서 분리되어 연속적으로 실시되는 고분자 막의 표면 개질 방법.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

상기 a) 단계의 에너지를 가진 이온 입자의 조사가 고분자 막의 한쪽 면 또는 양면에 조사되는 고분자 막의 표면 개질 방법.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서,

상기 a) 단계의 이온 입자가 전자, 수소, 헬륨, 질소, 산소, 공기, 불소, 네온, 아르곤, 크립톤, N₂O 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 고분자 막의 표면 개질 방법.

【청구항 7】

제 1 항에 있어서,

상기 a) 단계의 조사량이 $10^5 \sim 10^{20}$ ion/cm²인 고분자 막의 표면 개질 방법.

【청구항 8】

제 1 항에 있어서,

상기 a) 단계의 이온 입자의 에너지 크기가 0.01 ~ 100 keV인 고분자 막의 표면 개질 방법.

1999/5/6

【청구항 9】

제 1 항에 있어서,

상기 a) 단계의 고진공이 $10^{-2} \sim 10^{-8}$ torr인 고분자 막의 표면 개질 방법.

【청구항 10】

제 1 항에 있어서,

상기 a) 단계의 활성화된 표면을 포함하는 고분자 막은 표면의 고분자가 자유 라디칼을 형성할 수 있는 고분자인 고분자 막의 표면 개질 방법.

【청구항 11】

제 1 항에 있어서,

상기 b) 단계의 반응성 가스의 주입은 진공조 내의 압력이 $10^{-6} \sim 10^4$ torr의 범위에 이를 때까지 주입하는 고분자 막의 표면 개질 방법.

【청구항 12】

제 1 항에 있어서,

상기 b) 단계의 반응성 가스의 주입 속도가 0.5~1000 ml/분인 고분자 막의 표면 개질 방법.

【청구항 13】

제 1 항에 있어서,

상기 b) 단계의 반응성 가스가 헬륨, 수소, 산소, 질소, 공기, 암모니아, 일산화 탄소, 이산화탄소, 사불화탄소, 메탄, N_2O 또는 이들의 혼합 가스로 이루어진 군으로

1999/5/6

부터 1 종 이상 선택되는 고분자 막의 표면 개질 방법.

【청구항 14】

제 1 항에 있어서,

상기 a) 단계의 고분자 막은 그 재질이 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌 또는 선형 저밀도 폴리에틸렌으로 이루어진 폴리올레핀 군으로부터 선택되는 고분자 막의 표면 개질 방법.

【청구항 15】

제 1 항에 있어서,

상기 a) 단계의 고분자 막은 그 재질이 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌 또는 선형 저밀도 폴리에틸렌으로 이루어진 폴리올레핀 군으로부터 1 종 이상 선택되는 폴리올레핀의 블렌드 또는 폴리올레핀의 적층체인 고분자 막의 표면 개질 방법.

【청구항 16】

전지용 격리막에 있어서,

- a) 진공조 내에 고분자 막을 삽입하고, 고진공하에서 에너지를 가진 이온 입자를 이온 빔에 의해 고분자 막 표면에 조사시켜서 활성화된 표면을 포함하는 고분자 막을 제조하는 단계; 및
- b) 상기 a) 단계의 에너지를 가진 이온 입자의 조사후, 반응성 가스를 주입하여 상기 a) 단계의 활성화된 표면을 포함하는 고분자 막의 표면에 반응

1999/5/6

성 가스가 반응된 고분자 막을 제조하는 단계

를 포함하는 고분자 막의 표면 개질 방법으로 표면 개질된 고분자 막을 사용하는 전지용 격리막.

【청구항 17】

제 16 항에 있어서,

상기 전지가 리튬 이온 전지 또는 알카리 2 차 전지인 전지용 격리막.

【청구항 18】

고분자의 표면 개질 방법에 있어서,

a) 진공조 내에 고분자를 삽입하고, 고진공하에서 에너지를 가진 이온 입자를 고분자 표면에 조사시켜서 활성화된 표면을 포함하는 고분자를 제조하는 단계; 및

b) 상기 a) 단계의 에너지를 가진 이온 입자의 조사후, 반응성 가스를 주입하여 상기 a) 단계의 활성화된 표면을 포함하는 고분자의 표면에 반응성 가스가 반응된 고분자를 제조하는 단계

를 포함하는 고분자의 표면 개질 방법.

